Zur Kenntniss der

Verbindungen der 5ten Reihe

mit asymmetrischem Kohlenstoff

und ihre

Beziehungen zum Fuselalkohol.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 22. März 1893

von

S. Surawicz

aus Kowno in Russland.

OPPONENTEN:

Hr. cand. chem. Wischewiansky.
- cand. chem. Bachrach.
- cand. chem. Rosenstein.

BERLIN.

Druck von H. Itzkowski, Gr. Hamburgerstr. 18-19.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0006

Dem Andenken

seines teueren unvergesslichen Bruders

Gabriel

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die geistige Gährung der verschiedenen Zuckerarten, wie Dextrose, Lävulose, Galactose sowie der Stärke, des Rohr- und Milchzuckers nach vorheriger Inversion wird nach der jetzt überall anerkannten Anschauungsweise durch den Lebensprozess des Hefepilzes bedingt. Unter der Einwirkung der Bierhefe erfolgt die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 C_2 H_6 O + 2 CO_2$$

oder $H_2O + C_{12} H_{22} O_{11} = 4 C_2 H_6 O + 4 CO_2$.

Indess ist diese Gleichung mehr eine schematische. In der That findet bekanntlich neben der hauptsächlichen normalen Zersetzung des Zuckers (94—95 %) in Alkohol und Kohlensäure eine Zerlegung desselben in andere Nebenprodukte, wie Glycerin, einwertige kohlenstoffreichere Alkohole, verschiedene Fettsäuren, zusammengesetzte Aether, ätherische Oele und kleine Mengen mehrerer anderer Körper statt. Die Nebenproducte werden mit dem Namen Fuselöl bezeichnet.

Die Bedingungen, unter welchen der eine oder andere Bestandteil des Fuselöls entsteht, bedürfen noch näherer wissenschaftlicher Untersuchungen. Es ist sogar noch unbekannt, aus welchen Bestandteilen der gährenden Flüssigkeiten dieselben entstehen. Nach der in jüngster Zeit in den „Annales de l'Institut de Pasteur" erschienenen interessanten Abhandlung von M. L. Perdrix (1891 No. 5)[1])

[1]) Auszug in der Wochenschrift für Bierbrauerei zu Berlin No. 35. S. 720–723.

soll eine Zuckerlösung oder eine sterile Maische von Kartoffeln, Mais und Malz durch Versetzen mit Reinhefe nur Aethylalkohol und Kohlensäure liefern. Würde man demnach reinen Zucker mit einer reinen Cultur von Bierhefe vergähren lassen, so muss derselbe durch den Hefepilz unter geeigneten Bedingungen quantitativ in Aethylalkohol und Kohlensäure zerlegt werden. Nun bestehen aber die gewöhnlichen Sorten der Bier- und Kunsthefen, die in den Spiritusbrennereien zur Vergährung der Maische gezüchtet werden, aus mehreren Abarten von Pilzen[1]). Jedem Pilze kommt unter den Verhältnissen, die für seinen Lebensprozess günstig sind, eine andere ihm eigentümliche Zerlegung des Zuckers zu. So zerfällt der Zucker durch den Buttersäurepilz in normale Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff, durch die Milchsäurebakterien in Milchsäure u. s. f. Finden sich deshalb die betreffenden Pilze in der Bierhefe selbst, mit der die Maische versetzt wird oder gelangen diese Fermente in die Maische aus der Luft, dem Leitungswasser etc., so werden sie unter geeigneten Bedingungen eine anderweitige Zersetzung mehrerer Zuckermolecüle verursachen. So ist z. B. die Bildung der Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure bei der alkoholischen Gährung mit Sicherheit auf diese Ursache zurückzuführen[2]). Die Annahme von Otto-Birnbaum[3]), nach welcher die Säuren bei der Gährung aus den Fetten entstehen, die in den auf Alkohol verarbeiteten Pflanzenstoffen nie fehlen, scheint nicht stichaltig zu sein. Würde dieselbe richtig sein, so müsste doch meiner Ansicht nach der Gehalt eines Fuselöls an Glycerin dem Gehalte desselben an Säuren entsprechen, so lange nichts näheres über die Zersetzung der letzteren durch die Hefe bekannt ist. In der That aber befinden sich im Fuselöl grosse Mengen Glycerin und

---

[1]) H. Ost. Lehrbuch der technischen Chemie (1890) Seite 400.
[2]) Ibid Lehrbuch der technischen Chemie (1890) Seite 396.
[3]) Otto Birnbaum. Landwirtschaftl. Gewerbe S. 649.

minimale Mengen, meist Spuren von Fettsäuren. Zwar ist die Entstehung des Glycerins noch räthselhaft; jedoch könnte man sich dieselbe vielleicht in folgender Weise erklären. Die Wirkung der Hefe auf die Zuckermolecüle besteht darin, dass die letzteren in einfachere Complexe zerfallen. Nun ist doch die Gruppe CH_2O die allereinfachste des Molecüls der Zuckerarten. Da aber beim Zerfall der Zuckermolecüle in Buttersäure, Amylalkohol etc. stets Wasserstoff frei wird, so liegt der Gedanke nahe, dass sich ein Molecül des nascirenden Wasserstoffs mit einem dreifachen Complex von CH_2O zu einem Molecül Glycerin vereinigen kann. Auch würden die kleinen Mengen Formaldehyd, die im Fuselöl vorkommen, darauf zurückzuführen sein. Ob dem aber in der That so ist, mag vorläufig noch dahin gestellt sein.

Für die Bilduug der verschiedenen Fuselöle der Industrie-Alkohole muss übrigens die Qualität der Bierhefe sowie die Art und Weise der Vergährung nicht einzig und allein in Betracht kommen, denn auch mehrere andere Umstände, wie z. B. die verschiedene Zusammensetzung und Beschaffenheit der angewandten Rohmaterialien, scheinen hierbei eine wichtige Rolle zu spielen.

Was die Bedingungen der Entstehung des Fuselalkohols, der auch Gährungsamylalkohol oder einfach Fusel genannt wird, sowie die Kenntniss des Materials, aus welchem er gebildet wird, anbetrifft, so liegen hierüber nur ganz wenige Arbeiten vor. Erwähnenswert ist die vorher genannte Abhandlung von M. L Perdrix, aus dessen Versuchen hervorgeht, dass der Amylalkohol seine Entstehung nur der Einwirkung des von ihm mit dem Namen „bacille amylozyme“ bezeichneten Pilzes auf die Stärke verdankt. Dieser Pilz kommt im Leitungswasser, aus welchem ihn M. L. Perdrix isolirt hat, vor. Da die Maischen stets neben Zucker auch grössere oder kleinere Mengen von stärkehaltigen Rohmaterialien enthalten, so ist auch hierin wahrscheinlich die Erklärung der Bildung der Fuselalkohole zu suchen.

Das Studium der chemischen Zusammensetzung und Eigenschaften der Gährungsamylalkohole hat von jeher das allergrösste Interesse der bedeutendsten und hervorragendsten Chemiker in Anspruch genommen. In Anbetracht dessen, dass die asymmetrischen Amylverbindungen in naher Beziehung zum Gährungs- oder Fuselalkohol stehen, sei es mir hier gestattet, eine kurze historische Uebersicht zu geben, wie man zu dem jetztigen Stande unserer Kenntnisse des Fusels allmälig gelangt ist.*)

Die erste Beobachtung über die Entstehung des Fuselöls als Nebenprodukt bei der Branntweinbrennerei gehört noch dem vorigen Jahrhunderte an und zwar verdanken wir sie dem berühmten Scheele (im Jahre 1785)[1]). Spätere Untersuchungen rühren von Pelletan[2]), Göbel[3]), Foucroy und Vauquelin[4]), Liebig und Pelouze[5]) etc. her.

Pelletan, der sich 1827 eingehend mit dem Fuselöl beschäftigt hat, erhielt dasselbe aus dem Branntwein der Kartoffelmaische durch mehrfach fortgesetzte Destillation. Er beschreibt seine Eigenschaften, nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt worden, folgendermassen. Es ist farblos, von einem wärmenden, bitteren und anhaltenden Geschmak, macht auf Papier keine Flecken, wird erst bei — 18° fest und krystallisirt wie Anisöl. Es kocht (siedet) bei + 125°, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich in Wasser auf, wobei es dem Wasser seinen Geruch und die Eigenschaft zu perlen erteilt; in Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich und Wasser scheidet es daraus nicht aus. Nun giebt er auch sein Verhalten gegen

*) Ein geschichtlicher Ueberblick der verschiedenen bis zu den siebziger Jahren bekannten Amylalkohole befindet sich in den Ann. der Ch. u. Ph. 175, 354 von Wagner und Saytzeff, die Literatur des Fuselöls — im 3. Band des Handwörterbuchs von v. Fehling, S. 308.

[1]) Crells chem. Ann. 1785, I, 61.

[2]) Berzelius Jahresberichte 6, 264 - 265.

[3]) Schweigger-Seidels Neues Journal 1831, III, 225.

[4]) Ann. der Ch. und Ph. 13, 80.

[5]) Ann. der Ch. und Ph. 19, 241.

Fette, flüchtige Oele, Campher, Jod, Schwefel, Cautschuck, Schwefelsäure, Salzsäure, Chlor, conc. Essigsäure, Kali- und Natronhydrat, Ammoniakgas, Kalium- und Goldchlorid an. Pelletan beschreibt auch seine physiologischen Wirkungen auf Menschen und Hunde. Aus den Eigenschaften des Fuselöls und seinem Verhalten zieht Pelletan den Schluss, dass es sich dem gewöhnlichen Alkohol in vielen Reaktionen nähere. Das Fuselöl sei seiner Meinung nach ein Mittelding zwischen Alkohol und flüchtigem Oele.

Göbel machte zuerst im Jahre 1831 auf den Unterschied des Fuselöls des Kornbranntweins von dem der Kartoffeln aufmerksam.

Foucroy und Vauquelin glaubten bewiesen zu haben, dass das Fuselöl kein Produkt der Gährung sei, sondern sich fertig in der Gerste gebildet befinde.

Liebig, der zuerst in Gemeinschaft mit Pelouze das Weinfuselöl untersucht hat, fand, dass der Traubensaft, welcher eine gewisse Menge freier Säure enthält, bei der Gährung einen bouquetreicheren Wein giebt. Die Säuren müssen demnach einen Anteil an der Bildung gewisser Ester der Fuselöle haben, die den eigentümlichen Aroma-Geruch der Weine bedingen.

Dumas, der die Zusammensetzung des aus dem Kartoffelbranntwein abgeschiedenen Oeles im Jahre 1834[1]) näher studierte, glaubte dasselbe zu den Kampherarten zählen zu dürfen und betrachtete das Oel, das Pelletan unter seinen Händen hatte, als durch Beimengungen von Alkohol verunreinigt.

Im Jahre 1837 wies Cahours in seinen Untersuchungen über das Kartoffelfuselöl und dessen Verbindungen auf die Alkoholnatur desselben hin[2]). Cahours ist wohl der erste, der das Fuselöl mit dem Namen „Bihydrate d'amilène" und seine Verbindung mit Schwefelsäure „Ether amylique" bezeichnet. Kurz darauf hat er auch einige Amylver-

[1]) Ann. der Ch. u. Pharm. 13, 80 (1835).

[2]) Ann. de Chim. et Phys. LXX, 81.

bindungen dargestellt[1]). Cahours findet jedoch die richtige Formel des Fuselalkohols $C_5 H_{12} O$, die Dumas merkwürdigerweise schon zu jener Zeit aufgestellt hat, unrichtig und schreibt ihm die Formel $C_{10} H_{24} O_2$ zu[2]).

1840 fanden Dumas und Stas[3]) gelegentlich ihrer Studien über chemische Typen, dass das Kartoffelfuselöl sich mittelst Kali in baldriansaures Kali umwandelt. Sie definiren dieses Salz ebenso wie das Bariumsalz dieser Baldriansäure als nicht krystallisirbar. Dieser Eigentümlichkeit des Bariumsalzes, so unwichtig uns diese Eigenschaft beim ersten Anblick vorkommt, muss aber, wie wir sehen werden, eine ausserordentlich wichtige Rolle in der Geschichte der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Fuselalkohole zugewiesen werden, denn gerade diese Eigenschaft des Bariumsalzes ist es, welche in der That sehr viel zur Kenntnis der Konstitution des Fusels beigetragen hat. Von mehreren Forschern[4]) bestätigt, war sie ein charakteristisches Kennzeichen der activen Baldriansäure geworden, solange die Methylaethylessigsäure nicht bekannt war.

Von den vielen Abhandlungen und Arbeiten der 40-er Jahre über das Fuselöl sind die folgenden erwähnenswert: die von G. J. Mulder[5]) wegen der interressanten Formel $C_{60} H_{106} O_7$, die er für das Fuselöl aufgestellt hat, die von Balard[6]), der durch Behandeln des Destillationsproduktes des Fuselöls mit Kali den Amylalkohol mit dem Siedepunkte 132° bekommen hat, aus welchem er auch mehrere

---

[1]) Ann. de Chim. et Phys. LXXV, 193.
[2]) Berzelius Jahresberichte 19, 490.
[3]) Ann. der Ch. u. Ph. 35, 143—148; 156.
[4]) a) Prinz Lucian Bonaparte. Journal f. prakt. Chemie 30, 310.
b) Stallmann, Ann. der Chemie und Pharm. 147, 129-134.
c) Lieben und Rossi. Ann. der Chemie und Pharm. 160, 69.
d) Erlenmeyer und Hell. Ann. d. Ch. u. Ph. 160, 257– 303.
e) R. Saur. Ann. der Chemie und Pharm. 188, 265.
[5]) Ann. der Ch. u. Ph. 24, 249; 45, 67.
[6]) Ann. der Ch. u. Ph. 52, 362.

Derivate darzustellen vermochte und die von H. Kopp[1]), Kolbe[2]) und Medlock[3]). Der letztere hat auf A. W. Hoffmann's Veranlassung einige Abkömmlinge des Amylalkohols (zu London) untersucht und war im Stande, das Fuselöl der Branntweindestillationen identisch zu finden mit dem des Kartoffelbranntweins.

Da die Lehre von der Isomerie und Structur der organischen Körper zu jener Zeit noch nicht entwickelt war und die im Fuselöl vorkommenden isomeren Alkohole fast in allen Eigenschaften einander ausserordentlich ähnlich sind, so ist es kaum nötig zu erwähnen, dass alle Forscher des Fusels ihn als ein einheitliches Individuum betrachteten. Nun fallen in jene Zeit die Untersuchungen auf dem Gebiete der Polarisationserscheinungen und gerade diese Erscheinungen sind es, durch die die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des Fusels in hohem Maasse gefördert wurde.

Nachdem Arago im Jahre 1811 die Circularpolarisation des Bergkrystalls gefunden hatte, entdeckte Biot 1815 das Drehungsvermögen organischer Körper, ein Gebiet, das er mit grossem Eifer und grosser Ausdauer im Laufe von 40 Jahren verfolgt hat[4]). 1817 wies Biot durch einen Versuch, der wohl classisch genannt werden kann, nach, dass das Drehungsvermögen des Terpentins auch den einzelnen Molecülen desselben zukommt. Biot stellte dadurch fest, dass das Drehungsvermögen der organischen Körper von dem des Bergkrystalls wesentlich verschieden ist. Während der letztere diese Eigenschaft nur in krystallisirter Form besitzt und dieselbe vollständig verliert, sowie er in Lösung übergeführt wird, zeigen die organischen Körper die Circularpolarisation im flüssigen, sowie im dampfförmigen Zustande. Die Circularpolarisation des Berg-

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. 55, 166.

[2]) Ann der Ch. u. Ph. 41, 53; 65, 288.

[3]) Ann. der Ch. u. Ph. 69, 215.

[4]) H. Landolt. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen S. 8.

krystalls, die an und für sich eine physikalische Eigenschaft ist, fällt deshalb in das Gebiet der Physik und Krystallographie, während diese physikalische Eigenschaft der Molecüle der organischen Körper dem Gebiete der Chemie angehört[1]).

Nachdem Biot gefunden hat, dass der Gährungsamylalkohol die Polarisationsebene des Lichtes dreht, stellte Pasteur im Jahre 1855 nähere Untersuchungen über denselben an[2]). Er gelangte zu der Erkenntniss, dass der Fusel ein Gemenge von zwei isomeren Alkoholen darstelle, von welchen der eine optisch activ, der andere inactiv sei. Nun handelte es sich darum, diese beiden Alkohole von einander zu trennen. Diese Aufgabe schien keine leichte gewesen zu sein, denn die Derivate derselben unterscheiden sich in Geruch, Löslichkeit, spec. Gewicht, Krystallform u. s. w., ebensowenig von einander, wie die Siedepunkte (127—128° und 129°) und es bedurfte der ausserordentlichen Ausdauer dieses ausgezeichneten Forschers, um durch langwierige mühevolle Operationen die Trennung auszuführen. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf den Fusel erhielt Pasteur die beiden isomeren Amylschwefelsäuren, die er in die Barytsalze verwandelte. Das $2^1/_2$ mal schwerer lösliche Bariumsalz der Säure des optisch inactiven Amylalkohols wurde durch wiederholte fractionirte Krystallisation von dem leichter löslichen Salze des activen Alkohols getrennt und aus den Salzen wurden die Alkohole durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure regenerirt.

Diese wichtige Entdeckung Pasteurs scheint aber lange Zeit nicht die ihr gebührende Aufmerksamkeit auf sich gelenkt zu haben. Wenigstens stehen die darauf folgenden Untersuchungen von Würtz[3]), Berthelot[4]) und Erlen-

[1]) H. Landolt. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen S. 16.

[2]) Compt. rend. 41, 296.

[3]) Ann. der Ch. u. Ph. 127, 236; 134, 362.

[4]) Ann. der Ch. u. Ph. 127, 69; 128, 313, 321.

meyer[1]) mit denen von Pasteur in keinem nahen Zusammenhang.

Erlenmeyer war der erste, der im Jahre 1867 au den richtigen Gedanken kam, dass der Gährungsamylalkohol nicht normaler Konstitution ist. Er betrachtete aber den Fuselalkohol, trotzdem Pasteurs Entdeckung ihm bekannt war, als ein einheitliches Produkt und glaubte die daraus entstehende Valeriansäure sei einheitlich und ganz identisch mit der Säure der 5. Reihe, die er aus Isobutyljodid durch Ueberführung in Isobutylcyanid und Verseifung des letzteren erhalten hat, sowie mit Duppas und Franklands Isopropylessigsäure. Erst einige Zeit darauf scheint Erlenmeyer auf Pasteurs Entdeckung aufmerksam geworden zu sein. Da die synthetische Isopropylessigsäure keinen Zweifel an der Richtigkeit ihrer Konstitution liess, so schloss Erlenmeyer daraus, dass der Fusel pseudopropylirter Aethyl- oder isobutylirter Methylalkohol ist. Einen sicheren Nachweis hierfür konnte erst später Popoff[2]) anführen. Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes der Baldriansäure erhielt er ein Keton, das bei der Oxydation Isobuttersäure lieferte. In der Baldriansäure muss demnach ebenso wie in der Isobuttersäure die Gruppe $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,CH_2$ — vorhanden sein. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde auch von Butlerow und Koslow[3]) durch Electrolyse der Baldriansäure, wobei sie Isobutylen erhalten hatten, bestätigt.

Nach den hier angeführten Gründen musste der Fusel als Isobutylcarbinol aufzufassen sein, wenn nicht längst seitens Pasteur Zweifel an seiner Individualität erhoben wären.

Stalmann[4]), der im Jahre 1868 von Kolbe mit der Charakterisirung der Salze der natürlichen und künstlichen

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. Suppl. Band 5, 337.
[2]) Ann. der Ch. u. Ph. 162, 151.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 3, 95.
[4]) Ann. der Ch. u. Ph. 147, 129.

Valeriansäure beauftragt wurde, machte die Beobachtung, dass das Bariumsalz der Baldriansäure, welche in Baldrianwurzeln enthalten ist, sich von dem der durch Oxydation des Gährungsamylalkohols entstehenden Säure wesentlich unterscheide. Während das Salz der natürlichen Säure im Vacuum über Schwefelsäure leicht krystallisirt, war es unmöglich, das Salz der aus Amylalkohol dargestellten Säure zur Krystallisation zu bringen. Es bildete einen zähflüssigen Syrup und so oft diese Operationen wiederholt wurden, gaben sie stets dasselbe Resultat.

Gleichzeitig mit Stalmann unternahm zuerst Pedler[1]) die Trennung der Fuselalkohole nach Pasteurs Verfahren, um dadurch die Streitfrage zwischen Frankland und Duppa auf der einen und Würtz auf der anderen Seite bezüglich des optischen Verhaltens der aus dem Gährungsamylalkohol dargestellten Säure zu entscheiden. Er fand, dass die beiden optisch verschiedenen Alkohole bei der Oxydation verschiedene Säuren liefern. Die aus inactivem Alkohol erhaltene Säure, die er als identisch mit der von Frankland und Duppa entdeckten Isopropylessigsäure anerkannte, siedete bei 175°, die aus activem bei 170°.

Da aber die Trennung der isomeren Gährungsamylalkohole nach Pasteurs Methode eine ausserordentlich mühsame ist, so suchten die Engländer E. F. Chapman und M. H. Smith für dieselbe ein einfacheres Verfahren zu finden. Sie zeigten im Jahre 1870[2]), dass bei der Destillation des mit Natron, Kali, Chlorcalcium oder einem anderen darin leicht löslichen Salze gesättigten Gemisches beider Alkohole vorzugsweise der optisch active Amylalkohol übergeht, so dass durch wiederholte Destillation der inactive Alkohol rein zu erhalten ist. Dieses Verfahren, vielfach in der Literatur discutirt, ist später von Bakhoven[3]), A. Popoff[4])

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. 147, 243–247.
[2]) Ann. der Ch. u. Ph. Suppl. 7, 378.
[3]) Journal für prakt. Chemie [2] 8, 272.
[4]) Ber. d. D. ch. G. 6, 560.

und Le Bel[1]) widerlegt worden. Diese Methode ist auch glücklicherweise bei den darauf folgenden Untersuchungen nicht benutzt worden.

Im Jahre 1871 bestätigten Lieben und Rossi[2]) die Richtigkeit von Stalmann's Beobachtung. Gleichzeitig unternahm Erlenmeyer im Anschluss an seine früheren Arbeiten eine nochmalige Untersuchung der Fuselalkohole. Während er auf Grund seiner früheren Resultate zu der Ansicht gelangt war, dass im Gährungsamylalkohol nur ein Alkohol enthalten sei, zog er nunmehr auch die Ergebnisse von Pasteurs Arbeiten in Berücksichtigung. In Gemeinschaft mit Hell[3]) führte er die Trennung in activen und inactiven Alkohol aus und unterwarf beide getrennt der Oxydation. Aus ihren umfangreichen Versuchen vermochten sie den Schluss zu ziehen, dass der active Amylalkohol bei der Oxydation eine von der synthetisch dargestellten Isovaleriansäure sowie von der von Lieben und Rossi dargestellten Normalvaleriansäure verschiedene Säure liefert. Auch haben sie durch das Verhalten des Bariumsalzes der activen Säure, das einen dicken Honig bildete, bei der Dialyse bewiesen, dass dasselbe zu den Krystalloïden gehöre. Da die active Säure weder Isopropylessigsäure noch normale Valeriansäure war, so konnte sie demnach nur Methylaethyl- oder Trimethylessigsäure sein. Die Eigenschaften derselben liessen aber schon dann Erlenmeyer die Vermutung aussprechen, dieselbe sei wahrscheinlicher Methylaethylessigsäure. Denn wäre sie Trimethylessigsäure, so müsste sie, behauptet Erlenmeyer, nach der Analogie von Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol von der Isobutylameisensäure in ihren Eigenschaften, vor allem aber im Siedepunkte mehr abweichen, als es in der That der Fall ist. Ein Beweis hierfür konnte dann nicht geliefert werden, da weder die Methyl-

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 9, 358.
[2]) Ann. der Ch. u. Ph. 160, 69.
[3]) Ann. der Ch. u. Ph. 160, 299.

aethylessigsäure noch die Trimethylessigsäure, die erst im Jahre 1873 von Butlerow[1]) dargestellt worden, bekannt waren. Um Aufklärung über die Konstitution der aus dem Fusel dargestellten Säuren zu bekommen, versuchten Erlenmeyer und Hell dieselben zu oxydiren. Sie gingen von der Voraussetzung aus, dass bei der Oxydation der inactiven Isobutylameisensäure neben 1 Mol-Gewicht Essigsäure 3 Mol-Gewichte Kohlensäure gebildet werden würden d. h. 129, 3% CO_2:

$$C_5 H_{10} O_2 + O_7 = 3\,CO_2 + C_2 H_4 O_2 + H_2 O,$$

während die Zersetzung der activen Methylaethylessigsäure, die nach folgender Gleichung verlaufen wird:

$$C_5 H_{10} O_2 + O_5 = CO_2 + 2\,C_2 H_4 O_2 + H_2 O,$$

nur 43,1% CO_2 liefern würde. Die Oxydationsversuche bestätigten die Richtigkeit ihrer ersten Voraussetzung. Die active Säure lieferte dagegen nicht das gewünschte Resultat, so dass die Frage nach der Konstitution der activen Säure durch diese Versuche nach wie vor unentschieden blieb.

Im Jahre 1873 wurde von Ley,[2]) der sich mit den optischen Eigenschaften der Verbindungen der 5-ten Reihe eingehend beschäftigt hat, der Zweifel erhoben, ob überhaupt nach Pasteurs Verfahren eine vollkommene Trennung der isomeren Alkohole zu erzielen sei. Die von ihm mit peinlichster Genauigkeit ausgeführte Trennung der Salze, die allein über drei Monate in Anspruch genommen hat, ergab allerdings das bis dahin grösste Drehungsvermögen für den activen Alkohol (grösser als das von Pasteur, Pedler, Erlenmeyer und Hell, Pierre und Puchot), sie konnte aber trotzdem keine vollkommene gewesen sein.

Zu derselben Zeit studierte J. A. Le Bel die Art und Weise der chemischen Atomverkettung organischer Körper. Ein Jahr später hat er gleichzeitig mit J. H. van't Hoff die berühmte Hypothese von der räumlichen Anordnung

[1]) Ann. der Ch. und Ph. 165, 322.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 6, 1362.

der Atome aufgestellt, die heutzutage nach ihren Urhebern „Le Bel-van 't Hoff'sche" Theorie genannt wird[1]). Zu den allergrössten Triumphen, die diese in der Chemie epochemachende Theorie aufzuweisen hat, gehört vor allem die Erkenntniss, dass organische Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoff d. h. mit einem Kohlenstoffatom, das mit 4 verschiedenen Atomgruppen verbunden ist, einerseits der räumlichen Isomerie, andererseits der optischen Activität fähig sind. Das Drehungsvermögen organischer Körper wird somit durch den asymmetrischen Bau der Molecüle bedingt. Le Bel zog auch den Gährungsamylalkohol in den Bereich seiner Forschungen. Er fand noch im Jahre 1873[2]) eine neue Methode, die isomeren Fuselalkohole durch wiederholte Behandlung mit gasförmiger Salzsäure zu trennen, wobei der inactive Amylalkohol zuerst in Chlorid übergeht und abdestillirt wird. Aus dem Linksamylalkohol hat Le Bel das rechtsdrehende Amylchlorid-, Bromid und Jodid erhalten. In all diesen activen Verbindungen ist nach der Theorie von der Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffs das Radical

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ H_2R \end{matrix}$$

(R bedeutet einen Rest wie OH, Cl, Br, J etc.) zu vermuten[3]). Le Bel giebt den Siedepunkt des Alkohols bei 127° an, wobei er Bakhovens Behauptung, dass durch mehrfache Destillation mit Natriumhydroxyd ein rechtsdrehender Alkohol mit dem Siedepunkte 133°—134° zu erhalten sei, widerlegt.

Von den anderen Untersuchungen der 70-er Jahre sind erwähnenswert: die von Lieben-Rossi[4]), Balbiano[5]), Fla-

---

[1]) V. Meyer. Ber. d. D. ch. Ges. 23, 569.
[2]) Compt. rend. 77, 1021 oder Bull. de la soc. ch. [2] 25, 545.
[3]) Bull de la soc. chim. 31, 104; Compt. rend. 87, 213.
[4]) Jahresbericht 1870, 491, 492.
[5]) Ber. d. D. ch. G. 1876, 1437 und 1692 (Corresp.)

witzky[1]) und Wischnegradsky[2]). Die ersten haben im Jahre 1870 den normalen Amylalkohol, der nur in ganz geringer Menge im Fusel vorkommt, synthetisch erhalten.

Balbiano soll im Jahre 1876 den optisch inactiven Alkohol isolirt und ihn identisch gefunden haben mit dem Amylalkohol, den er aus dem Gährungsbutylalkohol nach der Methode Liben-Rossi durch Ueberführung des letzteren in das Cyanür, Valeriansäure, Valeraldehyd und durch Reduktion des Aldehyds synthetisch dargestellt hat.

Flawitzky und Wischnegradsky haben die isomeren Amylene, die aus dem Fuselöl entstehen, studiert. Wischnegradsky kam auf diesem Wege zu der Annahme, dass der Gährungsamylalkohol aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemisch von drei primären Alkoholen darstelle.

Des Le Bel'schen Verfahrens der Trennung der isomeren Gährungsamylalkohole bedienten sich in den 80-er Jahren Plimpton und Just, desjenigen von Pasteur L. Borucki[3]).

R. T. Plimpton[4]) erhielt aus dem activen Alkohol zum Teil mittelst Ueberführung desselben in Cyanat und Cyanurat sowie Behandeln mit Kali, zum Teil mittelst des Bromids und Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, Amylamin und zwar hauptsächlich Monoamylamin neben wenig Diamyl- und Spuren von Triamylamin. Der Siedepunkt des Amins wird von Plimpton 96—97° angegeben. Da das active Amin, das Plimpton unter den Händen hatte, wahrscheinlich mehr oder weniger reines Secundärbutylmethylamin war, — denn ganz frei von Isoamylamin konnte dasselbe nicht sein[5]), — so ist es hier wohl am Platze zu constatiren, dass das letzte, auf synthetischem Wege von mir darge-

---

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. (1874) 169, 205; 179, 340.

[2]) Ann. der Ch. u. Ph. 190, 328—360.

[3]) Jahresbericht 1887, 1263.

[4]) Jahresbericht 1881, 441.

[5]) V. Meyer und Jacobson. Lehrbuch der organischen Chemie S. 331.

stellt, den Siedepunkt 97—99° zeigt. Plimpton fand dasselbe linksdrehend. Das salzsaure Amin ist nach seinen Angaben zerfliesslich, giebt ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Platindoppelsalz, das in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich ist. Dieselben Eigenschaften zeigen die im experimentellen Teil zu beschreibenden auf synthetischem Wege dargestellten Körper. Ob die letzteren activ sind, ist nicht untersucht worden. Da sie aber von einer Säure deriviren, die in optisch active Modificationen zu spalten ist [1]), so ist auch hiermit die Uebereinstimmung derselben mit denjenigen von Plimpton kaum noch zu bezweifeln. Auf einen Umstand muss hier noch hingewiesen werden. Plimptons Aminchlorhydrat ist in Aether löslich. Hat darunter Plimpton wasserhaltigen Aether verstanden, so stimmen unsere Beobachtungen ganz überein. Meinte aber Plimpton darunter wasserfreien, so ist der Unterschied ein frappanter. Das synthetische Aminchlorhydrat ist in absolutem Aether absolut unlöslich, so dass es auf diesem Wege gereinigt werden konnte und in weissen langen Nadeln erhalten wurde [2]).

Just [3]) hat aus dem optisch activen Amylalkohol einige optisch activen Amylderivate, wie das Amyljodür, Methylaethylpropylmethan und Diamyl dargestellt. Indess steht noch bis jetzt die Frage offen, ob überhaupt nach dem Verfahren von Le Bel eine vollkommene Trennung des activen Alkohols vom inactiven möglich ist [4]). Behauptete doch Le Bel selbst [5]), dass der active Amylalkohol mit dem Siedepunkt 127° noch inactiven enthalte, da das daraus entstandene Amyljodid, welches in einer 10 cm. langen Schicht ein Drehungsvermögen von 4° 7′ besass, bei der fractionirten Destilllation sich in gewöhnliches

[1]) S. Experimentellen Teil II.

[2]) S. Experimentellen Teil I ββ-Aethylmethyl-aethylaminchlorhydrat.

[3]) Ann. der Ch. u. Ph. 220, 146—157.

[4]) V. Meyer und Jacobson. Lehrbuch d. org. Ch. S. 331.

[5]) Compt. rend. 77, 1021.

Amyljodid und ein bei 144° bis 145° siedendes Jodid spaltete, das in einer 10 cm. langen Schicht ein Drehungsvermögen von 8° 40′ zeigte.

Auch stimmen die Zahlen, die Just für die specifischen Drehungen des activen Amylalkohols angiebt, nicht überein mit denjenigen von Le Bel. Die genaue Bestimmung der specifischen Drehungen der Amylverbindungen wird erst dann möglich sein, wenn es gelungen sein wird, dieselben auf dem weiter zu beschreibenden Wege künstlich darzustellen und in die optisch activen Modificationen zu spalten.

Noch im Jahre 1887 ist es Lieben und Zeisel[1]) gelungen, gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Condensationsprodukte von Acet- mit Propionaldehyd in zugeschmolzenen Röhren und Studiums des dabei entstehenden $\alpha\beta$-Dimethylacroleïns $CH_3CH = C(CH_3)CHO$, das von ihnen mit dem Namen Tiglinaldehyd bezeichnet wird, durch Reduction des letzteren ein Gemisch von Valeraldehyd, Tiglylalkohol und Amylalkohol zu erhalten. Durch Schütteln des Gemisches mit Natriumbisulfit, Kochen mit verd. Kalilauge und Abdestilliren wurde es vom Valeraldehyd befreit. Das Destillat wurde mit Brom versetzt, wodurch der ungesättigte Alkohol sich als schweres Oel abschied, das durch Kochen in Pentenylglycerin verwandelt und vom gesättigten Amylalkohol getrennt wurde. Auf diese Weise wurde der Alkohol mit dem Siedepunkt 127°, 8 synthetisch erhalten. Auch versuchten sie denselben zu oxydiren. Unter den Oxydationsprodukten konnte neben Kohlensäure und Valeriansäure auch Methylaethylketon nachgewiesen werden. Es unterliegt demnach gar keinem Zweifel, dass Lieben und Zeisel das Methylaethylcarbincarbinol in ihren Händen hatten[2]). Der Umstand, dass bei der Oxydation des Alkohols Methylaethylketon sich gebildet hat, kann

---

[1]) Monatshefte für Chemie VII, 53—74.

[2]) Merkwürdigerweise wird diese Arbeit noch nirgends, selbst nicht in dem neuen Lehrbuch von V. Meyer erwähnt.

einerseits das gesagte nur bestätigen, andererseits auf die Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Regel[1]), dass alle primären Alkohole von der Formel

$$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix} \!\!>\!\! CH.CH_2.OH$$

(wo R^{I} und R^{II} Alkoholradicale bedeuten) bei ihrer Oxydation neben Aldehyd, Säure, auch Ameisensäure, Kohlensäure und ein Keton $R^{I} CO R^{II}$ liefern, hinweisen.

Aus den bis jetzt angeführten Arbeiten geht zur Genüge hervor, dass im Fuselöl mehrere isomere Amylalkohole enthalten sind. Durch die Oxydationsversuche hat sich ferner die Vermutung geltend gemacht, dass derjenige Alkohol, der die optische Activität des Fuselöls bedingt, Metylaethylcarbincarbinol sei. Denn durch Oxydation des activen Amylalkohols bekommt man eine Säure, die, — um mich der V. Meyer'schen Ausdrucksweise zu bedienen — höchstwahrscheinlich die active Modification der Methylaethylessigsäure ist. Darauf weist wenigstens die vollkommene Uebereinstimmung des in diesem Falle massgebenden Bariumsalzes der activen Valeriansäure mit der später auf künstlichem Wege dargestellten Methylaethylessigsäure hin. „Ein sicherer Nachweis", meint V. Meyer in seinem neuen Lehrbuch der organischen Chemie S. 331, „steht noch aus. Dieser Nachweis wäre zu erbringen", (ich finde es für angemessen, seine darauf folgenden Worte hier anzuführen), „indem man die synthetische inactive Methylaethylessigsäure in die activen Modificationen zerlegt und letztere mit dem Oxydationsprodukt des reinen activen Amylalkohols vergleicht. Auch für die endgültige Begründung der Constitutionsformel des activen Amylalkohols wäre die Lösung dieser Aufgabe von grosser Wichtigkeit."

Es erschien mir deshalb von Interesse, den umgekehrten Weg einzuschlagen und von der Methylaethylessigsäure ausgehend zu Methylaethylcarbincarbinol und anderen

[1]) Monatshefte für Chemie 1883, 35.

Amylverbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde die Methylaethylessigsäure über das Amid in das Nitril verwandelt, letzteres durch Reduction in das Amin übergeführt und dieses der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Als ferneres Ziel fasste ich die Spaltung der synthetisch dargestellten inactiven Säure in die optisch activen Modificationen und die Darstellung des optisch activen Amylalkohols des Fuselöls ins Auge. Da aber die Spaltung der Säure, von der im experimentellen Teil (II) die Rede sein wird, mir nur qualitativ durchzuführen gelungen ist, so musste schliesslich von der Darstellung des optisch activen Amylalkohols Abstand genommen werden.

Die angeführten Versuche wurden auf Veranlassung des Herrn Dr. Martin Freund unternommen.

Experimenteller Teil.

I.

Die Methylaethylessigsäure synthetisch darzustellen ist zuerst R. Saur [1]) mittelst der Acetessigester-Synthese gelungen und zwar durch successive Einführung der Methyl- und Aethylgruppe und Destillation des gebildeten Methylaethylacetessigesters mit äquimolecularer Menge Natriumaethylat, wobei das methylaethylessigsaure Aethylester gebildet wird, das mit Kalilauge verseift, sich in das Kaliumsalz verwandelt, das mit verd. Schwefelsäure versetzt, die Säure frei macht. Er bediente sich hierbei der früheren Methode der Darstellung organisch substituirter Acetessigester in Benzollösung, die Wislicenus, der Erfinder der alkylirten Acetessigester, benutzt [2]) hat, da dieselbe erst später von Conrad und Limpach [3]) (Wislicenus' Schülern) vervollkommt wurde. Das von R. Saur dargestellte Material genügte, um einige Salze wie das Calcium-, Silber-, sowie das bemerkenswerte Bariumsalz zu charakterisiren. Wegen Mangel an Material konnte die Säure auf ihre optische Activität nicht geprüft werden. Zwar macht hierbei J. Wislicenus die Bemerkung, nach welcher diese Frage weiterer Prüfung unterworfen, sowie die Methylaethylessigsäure einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden soll; wir finden aber seitdem weder von Wislicenus noch von einem anderen eine Abhandlung darüber.

---

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. 188, 259.
[2]) Ann. der Ch. u. Ph. 186, 216—221.
[3]) Ann. der Ch. u. Ph. 192, 154—155.

Die Methylaethylessigsäure ist auch später nach verschiedenen Methoden erhalten worden, stets aber in so geringen Quantitäten, dass dieselben nur ausreichten, um die Richtigkeit der Untersuchungen von Saur zu bestätigen. Die hierauf bezüglichen unten angeführten Angaben sind Conrad und Bischoff[1]) entnommen worden. Dieselben haben die Methylaethylessigsäure mittelst der Malonsäuresynthese erhalten und führen bei dieser Gelegenheit die Namen derjenigen an, die die Säure in ihren Händen bereits gehabt haben, sowie die Art und Weise ihrer Darstellung. Ausser Saur haben die Methylaethylessigsäure erhalten: A. Eltekoff (Ber. 10, 706) aus dem käuflichen Amylen, Pagenstecher (Ann. der Ch. u. Ph. 195, 121) aus Bromhydrotiglinsäure durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, Schmidt und Berendes (Ann. 191, 117) durch Erhitzen von Tiglinsäure mit Jodwasserstoff, Schmidt und Sachtleben (Ann. 200, 288) sowohl durch Reduction der Angelicasäure, als der Methylcrotonsäure, E. Böcking (Inauguraldissert. Würzburg 1879) aus der Aethomethoxalsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, Conrad und Bischoff[1]), Emil Schmidt[2]) und Sedlitzky[3]). Für die Darstellung der Methylaethylessigsäure im Grossen zum Zwecke ihrer Benutzung als Ausgangsmaterial für andere Körper eignet sich sehr wenig der Weg der Synthese derselben aus Malonsäureester: derselbe liefert keine guten Ausbeuten und ist zu kostspielig. So erhielten Conrad und Bischoff aus 48 gr. Malonsäureester 25 gr. Methylaethylmalonsäureester, welche nach der Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure - vorausgesetzt, dass gar keine Verluste bei diesen Operationen stattfinden, was doch immer eintreten wird, — 12,6 gr. Säure entsprechen. Der Acetessigester muss gerade bei der Methylaethylessigsäure den Vorzug haben. Aber weder die

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. 204, 149—150.
[2]) Ann. der Ch. u. Ph. 208, 262.
[3]) Monatsheft für Chemie VIII, 570.

Darstellungsmethode von Saur, noch die von E. Schmidt, der wohl die Säure in den grössten Quantitäten gehabt zu haben scheint, und der auch das Kupfer-, Zink- und Mangansalz derselben dargestellt hat, geben befriedigende Resultate. Nach dieser Methode ist es ausserdem noch ungemein schwer, eine chemisch reine Säure darzustellen. Von mir wurde folgendes Verfahren angewendet:

Zu einem Vorversuche wurden 14,6 gr. metallisches Natrium in kleinen Portionen in 200 gr. absolutem Alkohol, die sich in einem $^2/_3$ Liter fassenden Kolben befanden, gelöst, darauf mit 100 gr. von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogenen Aethylacetessigsester (Sdp. 192—196°) versetzt und mit 85 gr. Methyljodid (statt theoret. 78,5) allmälig vermischt. Dieses Vermischen geht unter starker Wärmeentwickelung vor sich, so dass für Kühlung gesorgt werden musste. Hierauf wurde die ganze Masse am Rückflusskühler gekocht, um die Reaktion zu beschleunigen. Nach etwa 7—8 Stunden war sie wohl zu Ende und die Flüssigkeit reagirte fast neutral. Der Alkohol mit dem überschüssigen Methyljodid wurde nun möglichst gut abdestillirt und zum Kolbeninhalt wurde so viel Wasser hinzugefügt, bis die den Boden bedeckende gelblich-weisse Kruste von Jodnatrium gelöst war. Das oben schwimmende Oel wurde abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach zweimaliger Rectification wurde der Methylaethylacetessigester mit dem Siedepunkt 196 -200° erhalten. Die Ausbeute betrug circa 86 gr.

Auf diese Weise wurden noch 400 gr. Aethylacetessigester verarbeitet. Mit dem Methylaethylessigester wurden nun mehrere Versuche angestellt. Das Destilliren desselben mit 1 Molecül sowie mit 4 Molecülen Natriumaethylat ergab ein Gemisch von verschiedenen Estern, die zwischen 70 und 170° übergehen und über deren Entstehung man noch nicht im Klaren ist. Aus einem solchen Gemisch flüchtiger Ester den Methylaethylessigsäureaethylester mit dem Siedepunkte 132—133° zu isoliren ist eine höchst

peinliche und zeitraubende Aufgabe. Bei Anwendung von Kolonnenaufsätzen nach Linnemann oder Würtz konnten solche fractionirte Destillationen Tage, ja Wochen in Anspruch nehmen. Ist aber ein Mal der Essigester durch Spuren von anderen Estern verunreinigt, so wird auch die Säure Spuren einer fremden Substanz enthalten, ebenso wie die Derivate derselben. Es scheint, dass durch Destillation der äquimolecularen Mengen von Methylaethylacetessigester, Natriumaethylat und Wasser ein reinerer Ester zu erhalten sei, auch sind die Ausbeuten an Ester besser, wahrscheinlich, weil die Reaction mehr nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_3).CO.O.C_2H_5 + NaOC_2H_5 + H_2O =$$
$$= CH_3COONa + C_2H_5OH + \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.O.C_2H_5$$

erfolgt. Indess steht diese Frage noch offen.

Das Ergebniss der Verseifung des Methylaethylacetessigesters mit 25-procentiger alkoholischer Kalilauge war die hauptsächliche Bildung von Ketonen neben kleinen Mengen des Kaliumsalzes der Methylaethylessigsäure und der gewöhnlichen Essigsäure. Die Verseifung des Esters verläuft aber viel günstiger für die Säurebildung, wenn man zu einer siedenden wässerigen Lösung von Kali, die mit gepulvertem Kali im Ueberschuss versetzt ist, allmälig den Ester hinzutropfen lässt und das Gemisch einige Stunden darauf am Rückflusskühler kocht. Die Bildung von Ketonen lässt sich auch in diesem Fall nicht vermeiden. Es ist aber leicht, dieselben von den gebildeten Kaliumsalzen der Säuren durch Schütteln mit Aether zu trennen und zu entfernen. Das Kaliumsalz wird mit verd. Schwefelsäure versetzt. Unter Aufbrausen bildet sich die Methylaethylessigsäure als Oel auf der Oberfläche der wässerigen Schicht, das abgehoben wird. Die Säure ist ein wenig in Wasser löslich, deshalb muss die wässerige Lösung entweder mit Kochsalz noch ausgesalzen oder aber mit Aether geschüttelt werden. Nach Verdunsten des Aethers wird die Säure zu der Hauptmenge hinzugefügt und dieselbe über geglühtem

Natriumcarbonat stehen gelassen. Die letzten Spuren von Feuchtigkeit werden mittelst Phosphorsäureanhydrid entfernt. Es ist dabei zu bemerken, dass das Natriumcarbonat ebenso wie das Phosphorsäureanhydrid beträchtliche Mengen Säure zurückhalten. Giesst man die Säure ab und löst das Natriumcarbonat oder das Phosphorsäureanhydrid in wenig Wasser auf, so schwimmt auf dem Wasser eine Schicht der Säure. Dieselbe wird wie oben angegeben behandelt und zur Hauptmenge hinzugefügt. Beim Destilliren gehen zuerst kleine Mengen Essigsäure über. Von da an steigt das Thermometer und die Methylaethylessigsäure destillirt von 160 bis 182° über. Nach drei- bis viermaliger Destillation bekommt man die reine Säure mit dem Siedepunkt 176—178°. Die Ausbeuten an Säure schwanken, so dass man aus 86 gr. Methylaethylacetessigester, die etwa 100 gr. Aethylacetessigester entsprechen, unter günstigen Bedingungen bis 30 gr., gewöhnlich aber nie mehr als 25 gr. erhält.

Nach dieser Methode, von der ich der Firma C. A. F. Kahlbaum Mitteilung machte, wurden 300 gr. Säure von der letzteren dargestellt.

Von den Eigenschaften der Säure, die noch nicht bekannt sind, ist Folgendes zu erwähnen: Beim gelinden Erwärmen ihres Ammoniumsalzes mit einem Gemische von gleichen Volumteilen Alkohol und conc. Schwefelsäure tritt der angenehme Estergeruch hervor. Erhitzt man dagegen in einem Reagensglas das trockene Ammoniumsalz mit arseniger Säure, so nimmt man sofort einen höchst unangenehmen kakodylartigen Geruch war. Ihr Dampf brennt mit hellleuchtender Flamme. Von den Salzen sind zu erwähnen: das Natriumsalz, das ein schneeweisses, an der Luft gut haltbares Pulver bildet. Das Bleisalz ist weiss, das des Quecksilbers gelblich und in Wasser unlöslich, das Eisensalz löst sich in Wasser mit stark roter Farbe auf. Das Magnesiumsalz scheint wie das Bariumsalz gummiartig zu sein. Die Eigenschaften des Cinchonin- und Morphinsalzes sind hier weiter angegeben.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\! CH.CO.ONH_4$$

leitet man durch die Oeffnung eines umgekehrten Trichters Ammoniakgas, das vorher mehrere Kalktürme passiren muss, über die in dünner Schicht in einer flachen Porzellanschalle befindlichen Säure. Unter starkem Erwärmen beginnt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit vom Rande aus fest zu werden. Die Masse muss öfters umgerührt werden, damit die gebildete obere Kruste des Salzes den Zutritt von Ammoniak zu der unangegriffenen Säure nicht verhindere. Das Ammoniumsalz ist in trockenem Zustande ein fast geruchloses, schneeweisses, schwach verwitterndes Pulver. Es ist hygroskopisch und wenig luftbeständig. Enthält es noch Spuren von unzersetzter Säure, so ist es äusserst zerfliesslich und riecht dann unangenehm ranzig. Unter den Fingern fühlt es sich schweissig und fettig an. Beim Verdunsten erleidet es eine Zersetzung, so dass schliesslich nur eine saure syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, die über Schwefelsäure getrocknet, fest wird. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade scheint es sich ein wenig zu zersetzen.

Aethylmethylacetylchlorid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\! CH.COCl$$

15 gr. Säure werden mit 6,7 gr. Phosphortrichlorid versetzt, darauf einige Stunden auf etwa 50° erwärmt und vorsichtig mit einer kleinen Flamme destillirt. Das gebildete Säurechlorid geht nach kurzer Zeit in die Vorlage über. Da aber dasselbe an der Luft stark raucht, wobei es wohl Wasser anzieht und in Methylaethylessigsäure und Salzsäure zersetzt wird, so muss die Vorlage, in der es aufgefangen wird, mit der äusseren Luft durch ein Chlorcalciumrohr communiciren. Das Säurechlorid bildet eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, dessen Dampf die Augen heftig angreift. Nach dreimaliger Destillation

zeigt es den Siedepunkt 119—121°. Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Chlorbestimmung bestätigt.

0,2128 gr. Substanz gaben 0,2526 gr. AgCl.

Berechnet für C_5H_9OCl:	Gefunden:
Cl = 29,46 pCt.	29,37 pCt.

Methylaethylessigsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO{-}O{-}CO.CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

6 gr. Säure werden mit der entsprechenden Menge wässerigen Natriumcarbonats versetzt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung vom Natriumcarbonat abfiltrirt und wieder eingedampft. Durch Erhitzen im Luftbade auf 130° wird das Natriumsalz getrocknet. Dasselbe bildet ein schneeweisses, an der Luft gut haltbares Pulver, das nur wenig hygroskopisch ist. Man bringt es in Destillirkölbchen, lässt dazu 6 gr. reines Säurechlorid unter Kühlung zutropfen, erwärmt dann zunächst kurze Zeit und destillirt darauf das Anhydrid über freier Flamme ab. Nach mehrmaliger Rectification gewinnt man das reine Säureanhydrid, dessen Siedepunkt bei 214—215° liegt. Es bildet ein farbloses Oel, das leichter als Wasser ist, von eigentümlichem, schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Es wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Auch verd. Kalilauge greift es nur wenig an; mit concentrirter tritt dagegen beim Erwärmen eine heftige Reaction ein, und es verwandelt sich in das Kaliumsalz der Methylaethylessigsäure, aus welchem dieselbe durch verd. Salzsäure oder Schwefelsäure als Oel ausgeschieden wird. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1554 gr. Substanz lieferten 0,367 gr. CO_2 u. 0,136 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C 64,52 pCt.	64,41 pCt.
H 9,68 „	9,72 „

Methylaethylacetamid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.NH_2.$$

Dasselbe wird erhalten durch fünfstündiges Erhitzen des Ammoniumsalzes der Methylaethylessigsäure auf 230—240° in voll gefüllten Einschlussröhren. Beim Erkalten bildet der Inhalt der Röhren zum grössten Teil eine feste schöne Krystallmasse, welche die Wände derselben überall gleichmässig in Form schwach gelblich gefärbter Schuppen und Blättchen bedeckt. Werden aber die Röhren statt der erforderlichen 4 bis 5 Stunden längere Zeit erhitzt, so krystallisirt das Amid aus der Mutterlauge nicht heraus. Der Inhalt derselben ist dann nur flüssig, auch ist die Ausbeute in diesem Fall eine schlechte.

Die Ausbeuten an Amid sind bei verschiedenem Behandeln der Mutterlaugen verschieden. Wird die Mutterlauge vorsichtig eingedampft, so giebt sie noch beträchtliche Mengen Amid. Dieses Eindampfen ist aber stets mit Verlusten verknüpft. Besonders muss hierbei darauf aufmerksam gemacht werden, dass eine gewisse Concentration der Mutterlauge nicht überschritten werden darf. Ist diese nur erreicht, so findet beim weiteren Eindampfen ein Zerfall des Amids statt.

Die aus der Mutterlauge gewonnene Masse, mit der Hauptmenge des Amids vereinigt, wird durch Absaugen vom Wasser befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Trocknen auf Thon gereinigt. Auf diese Weise bekommt man aus 116.6 gr. Ammoniumsalz (die 100 gr. Säure entsprechen) 62 bis 63 gr. Amid. Bessere Resultate erzielt man, wenn man die Mutterlauge längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt

Das Säureamid bildet prachtvoll schöne, schneeweisse, säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 114°, die sich ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, heissem Anilin, schwer in kaltem

Anilin und Aether lösen. Ist das Amid noch unrein, so hat es eine gelbliche Farbe und riecht schwach aromatisch, gleichzeitig erinnert der Geruch an frischen Käse; reines Amid besitzt keinen Geruch und ist an der Luft sehr beständig. Dasselbe greift Kupfer- und Nickelgeräth stark an.

Die Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2146 gr. Substanz gaben 0,465 gr. CO_2 und 0,2142 gr. H_2O.

II. 0,1772 gr. lieferten bei einem Barometerstand von 758 mm. und einer Temperatur von 13° C. 21 ccm. N.

Berechnet für $C_5H_{11}NO$:				Gefunden:			
				I.		II.	
C_5	60	59,41	pCt.	59,1	pCt.		
H_{11}	11	10,89	„	11,09	„		
N	14	13,86	„			14,01	pCt.
O	16	15,84	„				
	101	100,00	pCt.				

Chloralaethylmethylacetamid.

2,5 gr. Säureamid wurden mit 4 gr. Chloral vermischt, die Mischung kurze Zeit erwärmt, bis eine heftige Reaction eintritt. Die flüssige Masse wurde beim Erkalten fest und bildete einen schönen, gelblich weissen Krystallbrei Die Krystalle sind in kaltem, wie in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich, ausserordentlich leicht löslich in absol. Alkohol und daraus durch Wasser fällbar; auch sind sie in Chloroform, Benzol, Toluol leicht löslich, schwerer in Aether und Eisessig und aus allen erwähnten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig krystallisirbar. Zum Umkrystallisiren eignet. sich wohl am besten Aether. Nach dreimaliger Umkrystallisation zeigten dieselben den constanten Schmelzpunkt 119°,5. Beim längeren Stehen

färbt sich das schneeweisse Chloralmethylaethylacetamid ein wenig gelblich. Die Analyse ergab für

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH\,CO.NH(OH).CCl_3:$$

0,2878 gr. Substanz lieferten 0,3593 gr. CO_2 u. 0,129 gr. H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2NCl_3$:	Gefunden:
C 33,80 pCt.	34,05 pCt.
H 4,83 „	4,98 „

Methylaethylacetanilid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH.CO.NH.C_6H_5.$$

Das Säureanilid wurde nach dem Verfahren von W. Kelbe[1]) dargestellt.

1,5 gr. reines Säureamid wurden mit 1,5 gr. Anilin versetzt und das Gemisch 2–3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Unter lebhafter Entwickelung von Ammoniak und Braunwerden der ganzen Masse ging die Verwandlung des Säureamids in das Anilid vor sich. Beim Erkalten wurde die flüssige Masse fest und bildete einen Krystallbrei von 4–5 mm. langen, gelblich bis bräunlich gefärbten Nadeln. Die Masse wurde in Alkohol gelöst, durch Thierkohle entfärbt, der Alkohol verjagt und der Rückstand mehrere Male mit absolutem Aether, der alle Verunreinigungen wegschafft, gewaschen und abgesaugt.

Auf diese Weise wurden schneeweisse Krystalle des Säureanilids erhalten. Dieselben sind in Wasser absolut unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 113°.

Analyse des Methylaethylacetanilids:

0,2024 gr. Substanz lieferten 14 ccm. N. bei 15° C. und 759 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$:	Gefunden:
N = 7,91 pCt.	8,29 pCt.

[1]) Ber. d. D. ch. G. 16, 1199.

Bei einem anderen Versuche, der in der Weise modificirt wurde, dass das Methylaethylacetamid mit überschüssigem Anilin und einigen Tropfen conc. Salzsäure erhitzt wurde, entstand bei Hinzugabe von Wasser kein Niederschlag. Die Krystalle, die sich nach kurzer Zeit aus der Flüssigkeit ausschieden, erwiesen sich als salzsaures Anilin.

Methylaethylacetonitril.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CN.$$

Zur Darstellung des Säurenitrils bringt man in eine geräumige Retorte, die einen Tubus mit grosser Oeffnung hat, und beiderseits mit Pfropfen versehen ist, 14,5 gr. Phosphorsäureanhydrid, darauf die äquimoleculare Menge Säureamid (10 gr.) und schüttelt die Masse so lange durch einander, bis man eine innige Mischung erreicht hat. Ein Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid beeinträchtigt die Ausbeute. Auch hat sich in diesem Falle die Angabe von F. Krafft und B. Stauffer[1]), wonach das halbe Gewicht Phosphorsäureanhydrid bei den höheren Amiden reichlich genügt, um dasselbe glatt in Nitril zu verwandeln, nicht bewährt. Die Retorte wird darauf mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und der Inhalt derselben der Destillation unterworfen. Schon bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, bei welcher das Destilliren vor sich gehen muss, beginnt die wasserentziehende Wirkung des Phosphorsäureanhydrids. Schäumt die Masse stark auf, so ist es ein Zeichen, dass die Reaction nicht normal und richtig verläuft. Nach kurzer Zeit bildet sich aus der Masse, die rotbraun wird, das Nitril, das in der Retorte als Flüssigkeit sichtbar wird. Beim vorsichtigen Steigern der Temperatur beginnt

[1]) Ber. d. D. ch. G. 15, 1729.

das Nitril in die Vorlage überzugehen. Es ist vorteilhaft, die Destillation mit kleinen Mengen vorzunehmen, da hierbei die Ausbeuten besser sind. Der Grund dieses Umstandes ist wohl darin zu suchen, dass man bei der Destillation grösserer Quantiäten Säureamid und Phosphorsäureanhydrid eine verhältnissmässig viel grössere, schwarze nicht näher untersuchte Rückstandsmasse erhält, die sich doch nur auf Kosten des Amids bilden kann. Diese Rückstandsmasse schliesst wahrscheinlich bei ihrer Entstehung Amid ein und entzieht das letztere der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids. Gegen Ende der Destillation muss die Retorte stark erhitzt werden. Die überdestillirende Flüssigkeit hat eine schwach gelbliche Farbe und zeigt meistenteils eine grünliche Fluorescenz, wahrscheinlich von einer Spur mitgerissenen Phosphors. Aus 20 gr. Amid werden unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln 13 gr. Säurenitril (79%) erhalten. Das rohe Destillat zeigte bei Anwendung eines Destillirkölbchens mit mehreren Kugeln (nach Linnemann) einen constanten Siedepunkt 125—127°. Nur zum Schlusss der Destillation stieg das Thermometer bis 135° und noch darüber. Die letzten Mengen der überdestillirenden Flüssigkeit ebenso wie die wenigen Tropfen, die unter 125° übergingen, wurden in besonderen Gefässen aufgefangen.

Das reine Säurenitril ist eine farblose, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die ausserordentlich flüchtig ist. Sie bricht das Licht und brennt mit helleuchtender Flamme. In Wasser ist sie wenig löslich und in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar.

Analysen:

I. 0,1774 gr. Substanz gaben 0,4683 gr. CO_2 und 0,1764 gr. H_2O.

II. 0,271 gr. Substanz gaben 39,7 ccm. N. bei 14° und Barometerstand von 753 mm.

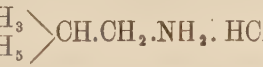
	Berechnet für:		Gefunden: I.	II.
C_5	60	72,29 pCt.	72,00 pCt.	
H_9	9	10,84 „	11,05 „	
N	14	16,87 „		17,13 pCt.
	83.	100,00 pCt.		

Die Darstellung des

Aethylmetylaethenylamidoxims

aus Aethylmethylacetonitril und Hydroxylaminchlorhydrat ist mir trotz des vorschriftsmässigen Verfahrens (nach F. Tiemann und Nordmann) nicht gelungen. Da das Amidoxim für mich nur von Nebenbedeutung ist, so wurde von einem nochmaligen Versuche zum Zwecke seiner Darstellung Abstand genommen.

Primäres salzsaures ββ-Methylaethyl-aethylamin.



Von den vielen Methoden, die vom Säurenitril zum Amin führen, empfiehlt sich am besten die von Ladenburg oder Krafft und Moye. Dieses Verfahren beruht auf der Reduction des Nitrils durch Natrium in alkoholischer Lösung.

Zu diesem Zwecke wurden 5 gr. Nitril, die sich in einem grossen Kolben befanden, mit 50—60 gr. absolutem Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Durch die obere Oeffnung des Kühlers wurden in den Kolben 12—13 gr. in Scheiben geschnittenes met. Natrium eingetragen, wobei die Reaktion im Anfange heftig vor sich geht. Der Kühler kann noch so lang sein, es entweichen immer beim Eintragen des Natriums mit dem Wasserstoff Ströme von Alkoholdampf, Nitril und Amin, wodurch die Ausbeuten an Amin naturgemäss bedeutend verringert werden. Um diesem Uebel Abhilfe zu leisten, wurde das obere Ende des Kühlers mit

einem Gummistopfen versehen, der eine gebogene Glasröhre trug, welche mit einem Liebig'schen Kugelapparat mittelst eines Schlauches verbunden war. Der Apparat wurde mit absolutem Alkohol gefüllt und nun mussten die sich entwickelnden Dämpfe, die beim Eintragen des Natriums gebildet werden, sobald der Stopfen auf den Kühler schnell angebracht wurde, unbedingt den Alkohol passiren und das mitgerissene Nitril wie das Amin an denselben abgeben. Auf diese Weise wurden Verluste vermieden.

Nach Beendigung der Reaction wurde absoluter Alkohol hinzugefügt, um das sich bei gewöhnlicher Temperatur ausscheidende Natriumaethylat in Lösung zu bringen und das gebildete Amin wurde mittels Wasserdampfes in eine Vorlage übergetrieben, die verd. Salzsäure enthielt. Der Inhalt der Vorlage wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die zurückbleibende Masse in abs. Alkohol gelöst und von anhaftenden Verunreinigungen und beigemengten Spuren Ammoniumchlorid abfiltrirt. Durch Verjagen des Alkohols erhält man das salzsaure Amin in Form einer gelblich bis bräunlich gefärbten zusammengeschrumpften Masse, die nur am Rande der Schale eine weisse Farbe besass und krystallinische Struktur zeigte. Die Ausbeute an rohem Chlorhydrat ist eine nahezu quantitative.

Das β-Aethylmethyl-aethylaminchlorhydrat wurde entweder durch mehrmaliges Waschen mit absolutem Aether gereinigt oder aus Benzol durch Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Dasselbe bildet schöne weisse Nadeln, die aber ausserordentlich zerfliesslich und an der Luft wenig beständig sind. Dieselben können dieser Eigenschaft wegen weder auf Thon gestrichen, noch im Luftbade getrocknet werden. Das Aminchlorhydrat muss im Exsiccator aufbewahrt werden. Es schmilzt bei 184 - 186° unter Zersetzung.

Das Aminchlorhydrat ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, leicht in Alkohol und Benzol, absolut unlöslich in alkohol- und wasserfreiem Aether.

Analysen:

I. 0,1603 gr. Substanz gaben 0,2864 gr. CO_2 und 0,165 gr. H_2O.

II. 0,154 gr. Substanz lieferten 15 cbc. N. bei 14°,5 C. und 753,5 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_5H_{14}NCl$:				Gefunden:	
				I.	II.
C	60	48,58	pCt.	48,73 pCt.	
H	14	11,34	„	11,14 „	
N	14	11,34	„		11,37 pCt.
Cl	35,5	28,74	„		
	123,5	100,00	pCt.		

Durch Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung des Aminchlorhydrats mit einer überschüssigen, wässerigen concentrirten Platinchloridlösung wurde das Platindoppelsalz:

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.NH_2.HCl\right)_2 PtCl_4$$

erhalten. Dasselbe krystallisirt sofort aus der Lösung in schönen goldgelben Blättchen.

Analyse des Chlorplatinats:

0,188 gr. Substanz lieferten 0,0623 gr. Pt.

Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2Cl_6Pt$: Pt = 33,31 pCt.;
Gefunden: Pt = 33,14 „

ββ-Aethylmethyl-aethylamin.

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.NH_2.$$

10 gr. salzsaures Amin wurden mit Aether überschichtet und mit einer möglichst stark concentrirten wässerigen Lösung von 6 gr. Kali versetzt. Die aetherische Schicht wurde abgehoben und über Stangenkali einige Tage getrocknet. Nachdem der Aether verjagt wurde, stieg das Thermometer bei der Destillation über 90° und die Hauptmenge ging zwischen 93° und 102° über. Dieselbe wurde

mehrmals fractionirt, ohne jedoch einen constanten Siedepunkt zu zeigen. Da die Verunreinigung des Amins von Spuren Feuchtigkeit herrühren konnte, so wurden die verschiedenen Destillate von 89—93°, 93—95°, 95—98°, 98—102° mit Stückchen met. Natriums versetzt. Die ersten Destillate erwiesen sich in der That wasserhaltig. Als das Amin der Destillation wieder unterworfen wurde, ging es zwischen 96—100° über. Da aber die Menge desselben zu gering war, um einen recht zuverlässigen Schluss über den Siedepunkt geben zu können, so sah ich mich genötigt, das Amin von neuem darzustellen. Seine Darstellung wurde dieses Mal folgendermassen modificirt.

Das von den Verunreinigungen durch Waschen mit absolutem Aether befreite Aminchlorhydrat wurde damit überschichtet und mit einer ganz concentrirten wässerigen Lösung von Kali versetzt. In dieses Gemisch wurde nun so lange met. Natrium (in kleinen Scheiben geschnitten) eingetragen, bis sich keine Blasen von Wasserstoff entwickelten. Das auf diese Weise dargestellte Amin zeigte nach mehrmaliger Destillation bei Anwendung eines Fractionirkölbchens mit mehreren Kugeln einen Siedepunkt 97—99°.

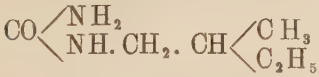
Das Amin bildet eine leichte, wasserhelle, flüchtige Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht. Sie bildet mit Salzsäuredämpfen Nebel und zieht begierig aus der Luft Kohlensäure an. Das Amin riecht stark ammoniakalisch und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Es greift Kork, weniger Kautschuck an.

Analyse:

0,1218 gr. Substanz lieferten 16,75 ccm. N. bei 11,°5 C. und 742 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_5H_{13}N$:	Gefunden:
N = 16,09 pCt.	16,01. pCt.

ββ-**Aethylmethyl-aethylharnstoff** oder **Asamylharnstoff.**[1])



Derselbe entsteht, wenn man zu der wässerigen Lösung des salzsauren Amins einen kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Kaliumcyanat hinzufügt und dieselbe darauf zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen und vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltrirt. Nach Verjagen des Alkohols wurde die letzte Operation wiederholt. Aus heissem Wasser mehrere Male umkrystallisirt, bildete der Harnstoff feine schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 124°.

0,1813 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3672 gr. CO_2 und 0,1778 gr. H_2O.

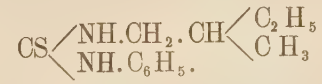
Berechnet für $C_6H_{14}N_2O$:			Gefunden:
C	72	55,38 pCt.	55,24 pCt.
H	14	10,77 „	10,9 „
N	28	21,54 „	
O	16	12,31 „	
	130	100,00 pCt.	

Der Asamylharnstoff ist leicht in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, schwer in Aether und kaltem Wasser löslich.

---

[1]) Die Bezeichnung desselben als ββ-Aethylmethyl-aethylharnstoff kann zu einem Missverständniss führen, denn darunter würde man einen Harnstoff verstehen, in dem die Wasserstoffatome durch die Radikale Aethylmethyl und Aethyl ersetzt worden sind. Es sei mir deshalb gestattet diese in der 5. Reihe einzig mögliche asymmetrische Gruppe as-Amyl- oder „Asamyl“ zu bezeichnen.

Symmetrischer Phenylasamylsulfoharnstoff.

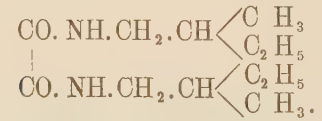


Eine aus 2 gr. Chlorhydrat bereitete aetherische Lösung des Amins wurde mit 2,2 gr. Phenylsenföl versetzt, wobei merkliche Erwärmung eintrat. Nach einer Viertelstunde etwa begann die aetherische Lösung sich zu trüben, und nun schied sich ein amorphes gelblich-weisses Pulver ab, das in Aether, abs. Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist. Es ist aber ausserordentlich schwer, den Harnstoff krystallinisch zu erhalten. Derselbe scheidet sich aus allen seinen Lösungsmitteln als Oel aus. Will man ihn umkrystallisiren, so muss derselbe in wenig abs. Alkohol gelöst und tropfenweise mit so viel Wasser versetzt werden bis eine Trübung wahrzunehmen ist. Durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe gelingt es dann, einen Teil des Präparats in concentrisch angeordneten Säulen vom Schmelzpunkt 51° zu erhalten.

0,1795 gr. Harnstoff gaben 19,8 ccm. N. bei 16° C. und 758 mm. Barometerdruck.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
N = 12,61 pCt.	12,87 pCt.

Di-$\beta\beta$-Aethylmethyl-aethyloxamid.



1,8 gr. Amin werden mit wenig Aether, darauf mit 1,6 gr. Oxalaether versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich beim Umschütteln des Gemisches ein krystallinischer weisser Körper aus, der nur ein Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Schmelzpunkt 149°.

0,1542 gr. Substanz lieferten bei 12,°5 C. u. 762 mm. Barometerstand 16,4 ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
12,28 pCt.	12,67 pCt.

Das erhaltene Oxamid ist in kaltem Alkohol und Wasser nicht löslich, wohl aber in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Anilin und Eisessig. Auf das Wasserbad gebracht zersetzt es sich.

ββ-Aethylmethyl-aethylalkohol.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.\,CH_2(OH).$$

14,5 gr. des chemisch reinen Aminchlorhydrats, in ganz wenig Wasser gelöst, wurden mit einem grossen Ueberschuss von frisch bereiteten Silbernitrit so lange am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 55° digerirt, bis eine Probe der Lösung nicht mehr chlorhaltig war. Das grünlich gefärbte, vom Chlorsilber und nicht in Reaktion getretenen Silbernitrit scharf abgesaugte Filtrat besass einen schwachen, aber deutlich wahrnehmbaren Alkoholgeruch und den genügenden Grad der Concentration, der zur Umsetzung des Aminnitrits in Alkohol notwendig ist. Die Lösung wurde mit dem Waschwasser, das für sich aufgefangen einen Tag im Vacuum über Schwefelsäure stehen blieb, in eine tubulirte Retorte gegossen, mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt und vorsichtig unter Anwendung einer ganz kleinen Flamme der Destillation unterworfen. Einige Stunden hindurch zeigte die Flüssigkeit eine sehr schwache Stickstoffentwickelung; erst allmälich begann die Entwickelung der Gasbläschen lebhafter zu werden, gleichzeitig vergrösserte sich die Menge der übergehenden Oeltropfen und innerhalb einer halben Stunde etwa wurde die Reaktion zu Ende geführt. Zuletzt wurde auch die Temperatur gesteigert, wobei die Wände der Retorte hin und wieder ein schönes Schimmern von metallischem

Silber zeigten. Nach Abheben der auf dem Wasser schwimmenden gelblichen alkoholischen Schicht und Aussalzen der wässerigen Lösung betrug das Gesammtgewicht des Rohproduktes trotz der allergrössten Sorgfalt, mit der alle Operationen ausgeführt wurden, 6,6 gr.

Auch habe ich nicht verfehlt, Versuche mit Kaliumnitrit anzustellen, um auch auf diesem Wege zum Alkohol zu gelangen.

Schon im Jahre 1850, als die Umsetzungen der salpetrigsauren Amine in die betreffenden Alkohole sich noch im ersten Stadium befanden, wurde von A. W. Hofmann in einer Notiz über das Verhalten des Anilins und der Alkohol-Basen gegen salpetrige Säure die Meinung geäussert, dass dieses Verhalten eines Tages möglicherweise der Schlüssel zur Bildung von Alkoholen sein wird und dass das salpetrigsaure Silber ebenso wie das Kali für diesen Zweck angewendet werden kann.[1]) Nun erweist sich in der That das Kaliumnitrit für die Darstellung des ββ-Aethylmethyl-aethylalkohols und vermutlich auch mehrerer anderer Alkohole aus den Aminchlorhydraten weit günstiger als das Silbernitrit.

Nach einigen Vorversuchen, die das Studium der Bildung des Alkohols aus Aminchlorhydrat durch Umsetzung mit Kaliumnitrit bezweckten, wurde folgender Weg eingeschlagen:

12 gr. Aminchlorhydrat, die sich in einem kleinen Kolben befanden, wurden in ganz wenig Wasser gelöst und mit äquimolecularer Menge concentrirter wässeriger Lösung von Kaliumnitrit versetzt. Sofort tritt eine doppelte Umsetzung der Salze ein. Das hierbei gebildete Kaliumchlorid, das in Wasser verhältnissmässig schwerer löslich ist, als das Kaliumnitrit, scheidet sich aus der Lösung zum grössten Teile aus. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen und mit einer kleinen Flamme er-

[1]) Ann. der Ch. u. Ph. 75, 360—361.

wärmt. Diese geringe Wärmezufuhr genügt vollständig, um das ausgeschiedene Salz zuerst in Lösung zu bringen, dann aber die Entwickelung der Stickstoffbläschen und die damit vor sich gehende Zersetzung des Aminnitrits hervorzurufen. Durch das obere Ende des Kühlers wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen verd. Schwefelsäure hinzugefügt, um die Reaktion zu beschleunigen, wobei die Lösung stets aufbrauste. Nach kurzer Zeit macht sich schon Alkoholgeruch bemerkbar. Aber erst nach 4—5 Stunden beginnt die Bildung der auf dem Wasser herumschwimmenden Oelschicht, die von nun an an Grösse zunimmt, und nach abermals einer halben Stunde ihr Maximum erreicht.

Der Inhalt des Kolbens wird mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen. Der mit den Wasserdämpfen übergehende Alkohol wird in einer Vorlage aufgefangen. Im Kolben blieb eine Spur einer harzig riechenden, bräunlichen, alkalisch reagirenden Substanz zurück, die nicht näher untersucht wurde.

Für die Darstellung des Alkohols aus Aminchlorhydrat mittelst Kaliumnitrit wurde ein unreines Präparat angewendet, und trotzdem betrug die Ausbeute an Rohalkohol nach Abheben der Oelschicht und Aussalzen des wässerigen Destillats ein wenig mehr als 7 gr. (82% der theoret. Menge). Die Umwandlung des Aminchlorhydrats in Alkohol mittelst Kaliumnitrit liefert demnach bessere Ausbeuten, als die mit Silbernitrit. Es muss aber ausserdem noch hervorgehoben werden, dass alle diejenigen Operationen, welche die Umsetzung des Aminchlorhydrats mittelst Silbernitrit unvermeidlich mit sich führt, wie das Digeriren, Filtriren, Auswaschen des Niederschlages, Einengen des Filtrats, Uebergiessen etc., sowie alle anderen dabei vorkommenden Manipulationen stets mit kleineren oder grösseren Verlusten an Material verknüpft sind. Bei Anwendung von Kaliumnitrit fallen sie sämmtlich weg.

Die gebildeten Rohalkohole wurden längere Zeit mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, darauf mit wasser-

freiem Kupfersulfat in geschlossenem Gefäss bei 70—75° mehrere Tage digerirt. Die letzten Spuren von Feuchtigkeit wurden durch mehrstündiges Kochen mit geglühtem Bariumoxyd entfernt. Der Destillation unterworfen zeigten die Alkohole keinen konstanten Siedepunkt. Die ersten Tropfen gingen schon bei 100—101° über, der Siedepunkt stieg alsdann rasch bis 115°, von da an langsamer bis 131°, bei welcher Temperatur die letzten Tropfen überdestillirt waren. Die Alkohole wurden dann mehrere Male fractionirt. Eine Neigung zur Konstanz des Siedepunktes war indess nicht zu beobachten. Dieses Verhalten zeigten die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Rohprodukte. Da diese Abwesenheit eines constanten Siedepunktes von Spuren anhaftenden Wassers herrühren konnte, so wurden mehrere verschiedene Destillationsproben wieder mit Kupfersulfat digerirt. Dieselben erwiesen sich absolut wasserfrei.

Der Grund, dass die Alkohole keinen konstanten Siedepunkt zeigten, musste demnach auf irgend welche andere Ursache zurückgeführt werden.

Noch im Jahre 1876 fanden V. Meyer und Forster bei ihren Untersuchungen über die Zersetzung des normalen Propylaminnitrits, dass der entstandene Propylalkohol durchaus kein einheitliches Individiuum ist, vielmehr besteht derselbe aus einem Gemische von Propyl- und Isopropylalkohol.[1]) Das Gesagte gilt auch vom Butylalkohol, der aus Butylaminnitrit entsteht.[2]) Die secundären und tertiären Alkohole haben in diesen Fällen ihre Entstehung den sich bei diesen Zersetzungen stets bildenden Kohlenwasserstoffen zu verdanken.

Der aus ββ-Aethylmethylaethylaminnitrit gebildete Alkohol könnte nach dieser Voraussetzung ein Gemisch

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 9, 535.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 10, 132.

sein von Methylaethylcarbincarbinol und tertiärem, aus dem Amylen

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! C = CH_2$$

entstehenden Amylenhydrat. In der That erwies sich diese Voraussetzung richtig. Nachdem die aus verschiedenen Rohprodukten herrührenden Destillate, die einen gleichen Siedepunkt zeigten, zusammengegossen waren, wurde es versucht, eine Trennung der isomeren Alkohole zu bewerkstelligen. Dieselbe war naturgemäss mit ausserordentlichen Schwierigkeiten und vielem Zeitaufwand verknüpft.

Nach mehrtägiger Destillation gelang es aber doch, die Schwierigkeiten zu überwinden und die niedriger siedenden Bestandteile des Gemisches von den höher siedenden zu trennen. Die ersten zeigten den durchdringenden, an Pfefferminzöl erinnernden Geruch des Amylenhydrats. Die Destillation der kleinen Menge des reinen, höher siedenden Produktes wurde aus einem Glycerinbade vorgenommen, um dadurch eine Schwankung der Temperatur, Veränderung derselben durch die äussere Umgebung und Ueberhitzung des Alkoholdampfes möglichst zu vermeiden. Dieses Destillat zeigte mehrere Male einen constanten Siedepunkt 127—130°. (Normalthermometer ganz in Dampf, Barometerstand 760,5 mm. bei 11° C.) Zimmertemperatur.

Mehrere Analysen im offenen Rohr lieferten keine befriedigenden Resultate. Die hierbei angeführte war in einem geschlossenen Rohr ausgeführt worden.

0,1894 gr. Alkohol lieferten bei der Verbrennung 0,4703 gr. CO_2 und 0,2365 gr. H_2O.

Berechnet für $C_5H_{12}O$:			Gefunden:
C	60	68,18 pCt.	67,72 pCt.
H	12	13,64 „	13,84 „
O	16	18,18 „	
	88	100,00 pCt.	

Das Methylaethylcarbincarbinol bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von nicht ganz unangenehmem kampherartigem Geruch. In Wasser ist es nur wenig löslich und kann daraus ausgesalzen werden, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Mengenverhältnisse mischbar.

Wegen der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials konnte ein Oxydationsversuch nicht unternommen werden. Noch weniger konnte hier von Spaltungsversuchen in optisch active Modificationen die Rede sein. Um aber seine Identität mit dem im Fusel vorkommenden activen Alkohol nachzuweisen, wurde es versucht, diese Spaltung mit der Methylaethylessigsäure, aus der das Methylaethylcarbincarbinol entstanden ist, auszuführen.

II.

Von den mit der Säure angestellten Spaltungsversuchen seien hier nur die mit Cinchonin und Morphin erwähnt. Die Gewinnung der activen Modificationen durch Aussaat von Pilzen, wie Penicillium Glaucum und Aspergillus niger, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Methylaethylessigsaures Cinchonin.

Zu einem Vorversuch wurden 2 gr. Methylaethylessigsäure mit wenig abs. Alkohol vermischt, darauf mit Wasser versetzt und in die heisse Lösung 5 gr. fein gepulvertes Cinchonin, das sich leicht darin löste, in kleinen Portionen eingetragen. Beim Erkalten bildete sich auf der Oberfläche der Lösung Oeltröpfchen der Säure, die sich beim Verjagen des Alkohols aus der wässerigen Lösung ausschieden. Offenbar konnten dieselben nur dann entstehen, wenn das Cinchonin sich der Methylaethylessigsäure gegenüber einbasisch verhält. Die Säure wurde also durch die betreffende Menge Cinchonin (auf 2 Mol.-Gewicht Säure je 1 Mol.-Gewicht Cinchonin) nicht vollständig neutralisirt und das saure Salz scheint in wässeriger Lösung entweder gar nicht existenzfähig oder wenigstens nicht stabil zu sein. Es wurde deshalb neuer Alkohol hinzugefügt und in die kochende Lösung noch 3 gr. Cinchonin hinzugegeben. Ein ganz kleiner Teil desselben löste sich nicht auf. Bei den darauf folgenden Versuchen wurde es deshalb vorgezogen, die Säure mit abs. Alkohol zu versetzen und in die kochende alkoholische Lösung die äquimoleculare Menge Cinchonin hinzuzufügen. Die auf diese Weise dargestellte eingeengte Lösung blieb im Vacuum über conc. Schwefelsäure mehrere Tage stehen. Da aber keine Krystallisation des Salzes erfolgte, so wurde eine Probe der Lösung weiter vorsichtig eingedampft. Das

ausgeschiedene Salz krystallisirte gut aus heissem Alkohol heraus. Als aber derselbe Versuch mit einem grösseren Teil der Lösung ausgeführt wurde, stellte es sich heraus, dass der ausgeschiedene Körper in Wasser unlöslich ist, wohl aber löslich in verd. Schwefelsäure, wobei er merkwürdigerweise eine kaum wahrzunehmende Oelschicht der zu erwartenden Säure lieferte. Eine nähere Untersuchung ergab, dass die abfiltrirte Lösung sauer reagire und dass der auf dem Filter befindliche Körper zum grössten Teil aus Cinchonin bestehe. Es findet also beim Eindampfen der alkoholischen Lösung eine Zerlegung des Salzes in Cinchonin und Säure statt. Dem ausgeschiedenen Cinchonin scheinen auch gewisse Quantitäten des Cinchoninsalzes der linksdrehenden Methylaethylessigsäure beigemengt zu sein. Die saure alkoholische Lösung, die neben dem Cinchoninsalz auch freie Säure enthielt, gab nach der Neutralisation mit Ammoniak und vollständiger Entfernung des Cinchonins ein rechtsdrehendes Ammoniumsalz.

Da aber alle Bemühungen, das Cinchoninsalz zur Krystallisation zu bringen, erfolglos geblieben sind, so sah ich mich genötigt, die Spaltung der Säure auf diesem Wege aufzugeben und Versuche mit einem anderen optisch activen Alkaloïd anzustellen, mit dem die Säure eine krystallisirende Verbindung eingeht. Besonders gut hat sich für diesen Zweck das Morphin erwiesen.

Methylaethylessigsaures Morphin.

Die Darstellung des methylaethylessigsauren Morphins gelingt am besten, wenn man zu einer heissen, concentrirten absolut-alkoholischen Mosphinlösung die berechnete Menge Säure (auf 1 Gew.-Teil Saure 2,8 Gew.-Teile Morphin) hinzugiebt, die heisse Lösung schnell filtrirt und im Vacuum über conc. Schwefelsäure mehrere Tage stehen lässt. Die sich aus der Lösung ausscheidenden Krystalle sind von ausserordentlicher Schönheit und Grösse und bestehen, wie

weiter gezeigt wird, aus einem Gemisch vom Morphinsalz der inactiven und der linksdrehenden Methylaethylessigsäure.

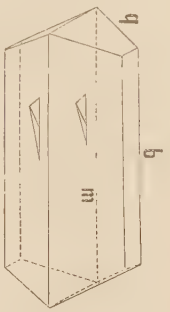
Herr Privatdocent Hermann Traube hatte die Güte, das Salz krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Herr Dr. Traube teilt mir über die Resultate seiner Messungen Folgendes mit:

„Das methylaethylessigsaure Morphin gehört dem „rhombischen, hemiedrischen Krystallsystem an.

$$a : b : c = 0{,}92115 : 1 : 0{,}45960.$$

Beobachtete Formen:

m = (110), b = (010), q = (011).



	Gemessen:	Beobachtet:
„(110):(010)	85° 15′	
„(011):(0$\bar{1}$1)	53° 2′	
„(010):(011)	63° 36′	63° 29′
„(110):(011)	107° 20′	107° 36′ 15″
„(110):(010)	47° 23′	47° 21′

„Die vollkommen durchsichtigen, etwas gelblichen, „2 bis 3 mm. grossen Krystalle zeigen keine deutliche „Spaltbarkeit. Im convergenten polarisirten Licht „erblickt man in der Mitte durch 2 Flächen (011) „das Bild einer optischen Axe. Auslöschung erfolgt „parallel und senkrecht zur Kante (110) (1$\bar{1}$0). Die „rhombische Hemiedrie ergiebt sich erst aus den Aetz„figuren, welche mittelst Alkohol auf den Prismen„flächen hervorgerufen werden. Die Aetzfiguren sind „asymmetrisch und setzen sich aus 2 Flächen zusammen, „von denen die obere (in der Figur) weniger steil „gegen die Prismenfläche geneigt ist, als die untere. „Auf zwei benachbarten Prismenflächen sind die Aetz„figuren congruent, indem sie durch Drehung um die „Verticalaxe in einander übergeführt werden können; „sie liegen aber nicht symmetrisch zu einer Ebene,

„welche die Prismen vertikal halbirt. Hiernach be-
„sitzen die Krystalle keine Symmetrieebene, sondern
„nur drei auf einander senkrechte nicht vertauschbare
„Symmetrieaxen. Das methylaethylessigsaure Morphin
„krystallisirt also in enantiomorphen Formen."

Aus den Krystallen des methylaethylessigsauren Morphins kann die active Säure erhalten werden. Da dieselbe in Wasser unlöslich ist, so mussten die Untersuchungen auf etwaige optische Activität in alkoholischen Lösungen vorgenommen werden. Die Beobachtungen gaben kein unzweideutiges Resultat; man musste sich daher mit der Untersuchung der wässerigen Lösung des Ammonsalzes begnügen.

Die von der Mutterlauge abgesaugten Krystalle wurden mit Alkohol und Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Das ausgeschiedene Morphin wurde abfiltrirt und die Lösung bis auf ein kleines Volum eingedampft. Dieselbe darf nicht zur Trockne gebracht werden wegen der zum Teil dabei stattfindenden Zersetzung des Ammoniumsalzes. Beim Verjagen des Alkohols und Ammoniaks scheidet sich das Morphin, das in Lösung war, gänzlich aus. Die abfiltrirte Lösung wurde auf Morphin mit Eisenchlorid geprüft. Sind noch Spuren von Morphin nachzuweisen, so muss die eingeengte Lösung wieder mit Wasser versetzt und weiter eingedampft werden bis zur vollständigen Verjagung der letzten Spuren von Ammoniak und Alkohol. Die reine Ammoniumlösung, ins Polarisationsrohr gebracht, zeigt eine Drehung nach links. Unter drei Fällen erwies sich ein Mal das Ammoniumsalz gänzlich inactiv. Die Bedingungen der Entstehung des inactiven Salzes konnten indess nicht festgestellt werden.

Von einer Lösung wurde mit Hilfe eines Laurent'schen Halbschattenapparats die specifische Drehung für gelbes Natriumlicht bestimmt.

Beobachtete Drehung — 0,°322. Gelöst wurden 0,863 gr. Salz in 25 ccm. Wasser. Länge der Röhre in Decimetern 8.

$$[\alpha]\,\mathrm{D} = \frac{0,^{\circ}322 \times 100}{8 \times 3,452.} = -\,1,^{\circ}17.$$

Der kleine Wert der specifischen Drehung ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass neben dem Salze der linksdrehenden Säure auch das der rechtsdrehenden auskrystallisirt, die mit einander ein racematisches Ammoniumsalz liefern. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge wurde mit Ammoniak versetzt. Die Lösuug wurde wie oben angegeben behandelt. Das Ammoniumsalz aus der Mutterlauge zeigte eine Drehung nach rechts.

1,031 gr. Salz wurden in 25 ccm. Wasser gelöst. Beobachtete Drehung + 0,29. Länge der Röhre 8 Dcm.

$$[\alpha]\,\mathrm{D} = \frac{0,^{\circ}29. \times 100}{8 \times 4,124} = +\,0,^{\circ}88.$$

Diese Zahlen (— 1,°17 und + 0,°88) dürfen übrigens keine Bedeutung von Fundamentalwerten beanspruchen. Die richtigen Zahlen der specifischen Drehungen des Ammoniumsalzes der Säure wird erst dann möglich sein zu finden, wenn es gelingen wird, das Morphinsalz der linksdrehenden Säure von dem der rechtsdrehenden quantitativ zu trennen. Die hier angeführten Versuche sind nur als qualitative anzusehen,

Von den Eigenschaften des Morphinsalzes der Methyl-aethylessigsäure ist noch zu erwähnen, dass dasselbe in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und in heissem schwer löslich ist. Seine Zersetzung findet bei etwa 232° statt, also bei derjenigen Temperatur, bei welcher das Morphin selbst schmilzt.

Analyse:

0,3926 gr. bei 150° getrocknetes Morphinsalz der Methylaethylessigsäure lieferten bei der Verbrennung 0,9793 gr. CO_2 und 0,2714 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{29}NO_5$:	Gefunden:
C 68,22 pCt.	68,03 pCt.
H 7,49 „	7,68 „

Der erste experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeitdauer von Juli 1891 bis zum Schluss des Wintersemesters 1891/92 in der chemischen Abteilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privat - Dozenten Dr. M. Freund, für seine mir stets in zuvorkommendster Weise gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen. Zugleich ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Privat-Dozenten Dr. Hans Jahn herzlichst zu danken für die liebenswürdige Teilnahme und wertvolle Unterstützung, die derselbe im vorigen Sommersemester bei der Ausführung des zweiten experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit im II. chemischen Institut der Universität mir zu Teil hat werden lassen. Auch ergreife ich gern die Gelegenheit, Herrn Geheimrath Prof. Dr. Liebreich und Herrn Geheimrath Prof. Dr. Landolt für ihr gütiges Interesse bestens zu danken.

Thesen.

I.

Die vier Valenzen des Methankohlenstoffs, des Prototyps der organischen Verbindungen, müssen im Raume gedacht werden.

II.

Die eigentlichen Gährungserscheinungen sind physiologische Vorgänge.

III.

Das Petroleum stammt höchstwahrscheinlich aus dem Pflanzen- oder aus dem Thierreich.

Curriculum vitae.

Natus sum ego Salomon Surawicz in Russorum urbe Kowno, quae fluvio Niemano adiacet, die IX mensis Augusti anni MDCCCLXVII patre Anschello, matre Tauba e gente Jawelow, quibus adhuc viventibus magnopere gaudeo. Fidei addictus sum mosaïcae. Primis litterarum elementis in domo patris imbutus puer tredecim annorum gymnasium urbis natalis adii ibique anno MDCCCLXXXVII maturitatis testimonium adeptus sum. Per sequentem annum militaria officia absolvi deinde Berolinum profectus sum, ubi per octo semestria me studiis physicis, philosophicis, technologicis praecipue chemicis dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Biedermann, Degener, du Bois-Reymond, Dilthey, Fock, Freund, Friedheim, Gabriel, Gizycki, Hartmann, Hofmann †, Jahn, König, Kundt, Liebermann, Paalzow, Paulsen, Rammelsberg, Tiemann, Witt, Wichelhaus, Zeller.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Philipp, Finkener, Liebreich, Landolt interfui.

Quibus omnibus praeceptoribus humanissimis optime de me meritis gratias habeo quam maximas semperque habebo.